



Elaboration de gradients de composition continue dans des taillants PDC

Elodie Sorlier, Christophe Colin, Hedi Sellami, Alfazazi Dourfaye

► To cite this version:

Elodie Sorlier, Christophe Colin, Hedi Sellami, Alfazazi Dourfaye. Elaboration de gradients de composition continue dans des taillants PDC. Matériaux 2006, 2006, Dijon, France. 9 p. hal-00144546

HAL Id: hal-00144546

<https://hal.science/hal-00144546>

Submitted on 3 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Elaboration de gradients de composition continue dans des taillants PDC

Elodie Sorlier^a, Christophe Colin^a, Hedi Sellami^b, Alfazazi Dourfaye^c

^a elodie.sorlier@ensmp.fr, christophe.colin@ensmp.fr, Centre des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, Paristech, CNRS UMR 7633 BP 87, 91003 Evry Cedex, France.

^b hedi.sellami@ensmp.fr, Centre de Géotechnique et d'Exploitation du Sous-sol, Ecole des Mines de Paris, 35 rue Saint-Honoré, 77305 Fontainebleau cedex, France.

^c alfazazi.dourfaye@vareleurop.com, Varel Europe, Cité Multimédia bâtiment D, 45 avenue Léon Blum, 64000 Pau cedex, France.

RESUME :

Cemented carbides are composites which possess an excellent compromise between hardness and toughness. For years, to improve one property without decreasing the other one, the concept of graduated structure was widely studied.

In this work, we present a process to create one-step continuous gradients of several millimetres within WC-Co cermet, by the imbibition method. This process was applied on commercial drilling bit. The effects of this thermal processing are analysed in term of microhardness, cobalt concentration and grains size.

The results obtained on PDC drill cutter show gradients of 540HV in WC-Co bit and 350HV in bit covered by the polycrystalline diamond layer. Such gradients have never been reported before to our knowledge.

MOTS-CLES : drilling, FGM, imbibition, PDC, WC-Co

Introduction

Le composite particulière WC-Co, appartenant à la famille des cermets, a acquis une place prépondérante dans le monde de l'usinage et du forage. Ce matériau offre en effet un excellent compromis entre la dureté des particules de céramique et la ténacité de la phase liante métallique dans laquelle celles-ci sont dispersées. Typiquement, pour un composite à 6% en masse de cobalt avec une taille de grains de 2,5µm, la dureté atteint 1500HV alors que la ténacité (K_{IC}) se situe aux alentours de 15MPa.m^{1/2}. Les outils ainsi réalisés présentent donc une bonne résistance à l'usure, associée à une capacité de coupe élevée. Un des freins au développement de ces matériaux vient essentiellement du fait qu'on ne peut augmenter la dureté sans diminuer la ténacité et inversement. La toute première idée a été de revêtir des cermets riches en phase liante d'une couche dure micrométrique (TiN, TiC, TiCN, ...) [1]. Afin d'améliorer d'avantage les performances de ces outils, d'autres voies ont été explorées, reposant sur le concept de structures graduelles, datant de 1958 [2]. La modification de la proportion des deux phases, l'une dure l'autre ductile, au sein d'un outil, peut ainsi augmenter sa résistance aux chocs, à cœur (zone enrichie en phase ductile), tout en conservant ses capacités de coupe, en surface (zone appauvrie en phase liante). Ces matériaux rentrent alors dans la catégorie des FGM (functional gradient materials). Plusieurs méthodes ont été mises au point pour créer de telles structures. La technique la plus connue à ce jour est développée et industrialisée par Sandvik [3]. Elle permet d'obtenir des gradients continus, d'une faible amplitude en teneur en cobalt, sur une distance peu importante. Elle consiste à réaliser une cémentation au méthane, en température, d'un cermet sous stœchiométrique en carbone, contenant la phase fragile η -Co₃W₃C. Le carbone diffuse dans la pièce et réagit alors avec la phase fragile pour former du WC et du Co ($2C + Co_3W_3C \rightarrow 3WC + 3Co$). Ce procédé permet de créer des gradients en cobalt d'une amplitude de 5% en masse sur une distance maximale d'un à deux millimètres (DP carbide).

D'autres techniques permettent de créer des gradients de plus grande amplitude, aussi bien en terme de distance que de teneur en cobalt. Ainsi, par une méthode basée sur les travaux précurseurs de Lisovsky [4], et développée à l'Université catholique de Louvain-la-Neuve (UcL) [5] puis au Centre des Matériaux (CdM), des gradients continus de plus de 10% en masse de cobalt sont obtenus sur plusieurs millimètres, grâce à la migration d'un liquide dans un cermet dense, appelée méthode de l'imbibition.

Cet article traite de ce procédé d'imbibition et présente les résultats obtenus sur des taillants commerciaux de type PDC, destinés au forage pétrolier.

Description du procédé

Avant la redécouverte des travaux de Lisovsky, la réalisation d'un gradient de cobalt dans les cermets WC-Co avait été envisagée de différentes manières. La première méthode consistait à infiltrer par un liquide eutectique WC-65%Co un squelette en carbure de tungstène à bas cobalt possédant un gradient de porosité. Cette technique conduit à la destruction partielle du squelette de carbure [6]. Le frittage naturel d'assemblages multicouches de différents teneurs en cobalt, en phase solide ou liquide génère quand à lui, des gradients discontinus. De plus ces procédés semblent difficilement industrialisables du fait d'une densification trop faible pour le frittage en phase solide (nécessité d'un post-traitement de densification), alors que le passage à l'état liquide engendre une homogénéisation trop rapide et nécessite donc un contrôle très précis du cycle de frittage [7]. En revanche, le procédé d'imbibition permet de générer des gradients continus en cobalt, en une seule étape, à partir de matériaux denses.

Cette graduation s'effectue grâce à la migration du liquide eutectique WC-65%Co, dans un cermet à bas cobalt. La force motrice de cette migration du liquide dans un cermet fritté dense est dû à la force d'accommodation de la forme des grains. En effet, les particules de WC, qui ont une forme de prisme triangulaire tronqué du fait de l'anisotropie de leur énergie interfaciale, γ_{sl} , n'atteignent leur véritable forme d'équilibre que pour une certaine quantité de phase liante (solide non contraint). Tant que cette fraction critique de cobalt n'est pas atteinte, les grains de carbure possèdent une forme hors-équilibre. C'est donc cette situation qui crée une pression de migration du liquide dans le cermet afin de permettre aux particules solides d'adopter des formes énergétiquement plus stables. Lisovsky a établi une relation phénoménologique de cette pression responsable de la migration [8] :

$$P_{mig} = \frac{0,66}{d_{WC}} \left[\left(\frac{1-U}{U} \right)^{1/3} - 1,41 \times U \right],$$

d_{WC} désigne la taille des particules solides et U la fraction volumique de phase liquide dans le cermet à imbiber. Cette pression d'accommodation de la forme des grains augmente quand la teneur initiale en cobalt et/ou la taille des grains du carbure de tungstène diminuent. Elle s'annule pour une valeur critique de la fraction volumique de liquide, U_m , qui correspond à une teneur en cobalt d'environ 30 à 35% en masse. Un cermet présentant une teneur en cobalt supérieure à cette valeur, ne pourra donc pas être imbibé, et s'écroulera sous son propre poids en l'absence de pression capillaire.

Plusieurs critères sont requis pour que le phénomène d'imbibition ait lieu dans un système solide/liquide :

- le liquide doit mouiller le solide,
- les particules de solide doivent pouvoir être dissoutes partiellement par le liquide,
- le système doit présenter un mûrissement d'Ostwald avec modification de la forme des grains (sans nécessairement un grossissement) par le phénomène de dissolution/reprécipitation,
- l'angle dièdre doit être adapté.

D'autres systèmes que le WC-Co sont connus pour présenter ce phénomène d'imbibition, comme le TiC-Co ou le TiC-Ni.

Dans son travail de thèse, Favrot [7] étudie les gradients créés par ce procédé dans des barreaux de WC-Co de différentes teneurs en cobalt et de différentes tailles de grains. Elle caractérise les gradients obtenus par des essais de microdureté, qu'elle corrèle ensuite avec les teneurs en cobalt à l'aide d'une courbe d'étalonnage, après avoir montré, que les cermets ne présentaient pas de grossissement marqué de taille de grains à la suite du traitement thermique réalisé. L'auteur met en lumière un inconvénient du procédé d'imbibition, à savoir l'apparition d'un gradient radial venant perturber le gradient longitudinal. Ce gradient radial est généré par la remontée capillaire du liquide le long des parois du cermet à imbiber, preuve que le liquide eutectique mouille parfaitement le carbure de tungstène. Toutefois, elle déduit de ses essais, une cinétique de migration du liquide dans les cermets et confirme, comme proposé par Lisovsky [9], que la profondeur de pénétration du liquide est proportionnelle à $t^{1/2}$. Elle confirme également l'influence de la température (T) et des paramètres microstructuraux (d_{WC} , X_{Co}) du cermet à imbiber sur la profondeur de pénétration. Celle-ci est d'autant plus grande que T et d_{WC} sont importants et que X_{Co} initiale est faible. Enfin, elle retrouve expérimentalement la valeur maximale de la teneur en cobalt pour laquelle la pression de migration devient nulle.

Le procédé sur lequel repose les essais présentés, a été amélioré en supprimant la remontée capillaire du liquide sur les bords du cermet et en conservant les surfaces extérieures, plus pauvres en cobalt, soit un gradient en forme de dôme (figure 1). Les cermets traités, qui sont des supports commerciaux de PDC (polycrystalline diamond compact) destinés au forage pétrolier, présentent donc une surface dure et abrasive et un cœur ductile, résistant aux chocs. Le traitement d'imbibition permet également d'accommoder les coefficients de dilatation aux fonctions des taillants. Le bas du taillant, enrichi en cobalt, aura un comportement dilatométrique proche de celui du corps de l'outil ($\alpha \sim 10.10^{-6}K^{-1}$), alors que le haut du taillant aura un comportement se rapprochant d'avantage de celui de la plaquette diamantée ($\alpha = 2,5.10^{-6}K^{-1}$).

D'autre part, le fait d'enrichir le bas du cermet en phase liante améliore la qualité de la liaison brasée avec l'outil.

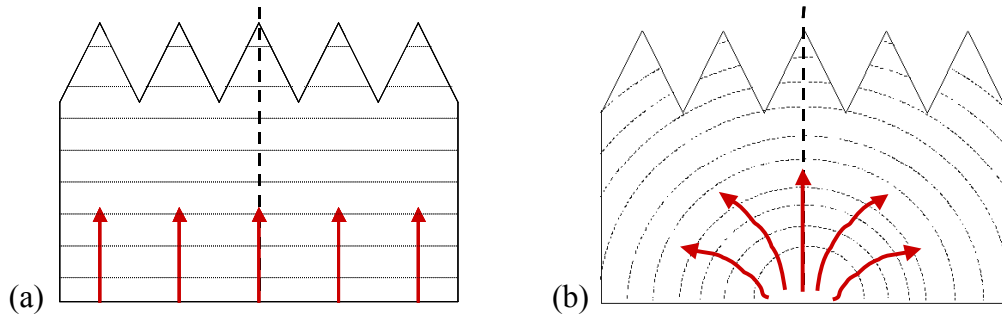
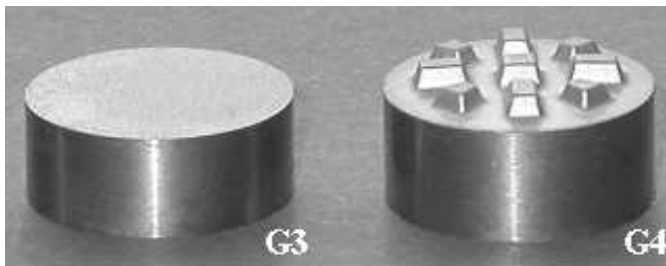


Figure 1 : représentation schématique des fronts de migration plan (a) et parabolique (b) du liquide dans un cermet dense

Procédure expérimentale

Les essais d'imbibition ont été effectués sur deux types de supports PDC en WC-13%Co, fournis par la société DTC, dont les caractéristiques sont présentées à la figure 2. Le taillant G3 présente une forme cylindrique simple, alors que le G4 possède des picots sur sa face supérieure, destinés à favoriser l'accrochage de la plaquette diamantée. Avant imbibition, les cermets présentent des duretés d'environ 1410HV, pour une teneur en Co de 13% en masse et une taille de grains comprise entre 1,0 et 1,5µm. Afin de permettre la migration d'un liquide dans ces taillants, un matériau d'imbibition de composition eutectique est mis en contact avec les cermets.



	G3	G4
hauteur (mm)	5,58	6,25 à 7,70
diamètre (mm)	14,20	14,34
X _{Co} (%masse)	13	13
d _{WC} (µm)	1,0 à 1,5	1,0 à 1,5

Figure 2 : caractéristiques des supports PDC

Ces matériaux d'imbibition sont mis en œuvre à partir de poudres WC et Co, mélangées à sec au turbula, puis compactées par pressage uniaxial sous forme de pastilles cylindriques. L'ensemble, pastille compactée – cermet dense, est alors disposé dans un creuset en alumine puis placé dans un four tubulaire. Le traitement d'imbibition se déroule sous vide secondaire, suivant un cycle classique de frittage en phase liquide.

Certains échantillons G3 et les échantillons G4 sont revêtus, avant le traitement d'imbibition, d'un matériau appelé « stop-off ». Après ce traitement, les supports G4 subissent un traitement HPHT (haute pression, haute température) de quelques minutes à 1400°C sous 6GPa afin de déposer sur leur face supérieure une couche de diamant synthétique de 2 à 3mm d'épaisseur.

Les échantillons sont ensuite découpés dans la hauteur (sens du gradient) par électroérosion, enrobés et polis jusqu'au quart de micron. Des pointés de microdureté Vickers sont effectués sous 2kg, durant 10s, parallèlement à la hauteur, suivant différents rayons, (figure 3). Les microstructures des cermets imbibés sont observées au MEB en électrons rétrodiffusés. Des photos, de taille 1024x1080 pixels², sont prises à un grandissement de 5000 pour les besoins de l'analyse d'images. Les mesures de teneur en cobalt sont réalisées après binarisation des images, sur des échantillons non attaqués. L'analyse d'images permet d'accéder à la fraction surfacique de phase liante (S_{liant}), assimilée à la fraction volumique (V_{liant} , différente de U), qui est traduite en pourcentage en masse (X_{liant}) grâce à la relation des mélanges suivante :

$$X_{liant} = \frac{\rho_{liant} V_{liant}}{V_{liant} (\rho_{liant} - \rho_{WC}) + \rho_{WC}}, \text{ avec } \rho_{liant} \text{ et } \rho_{WC}, \text{ les densités respectives de la phase liante et du WC.}$$

Les résultats d'analyse d'images correspondent ainsi à la teneur en phase liante β et non à la teneur en Co pur dans laquelle sont dissoutes de faibles quantités de W et de C. Par la suite, pour des raisons de facilité, les termes « cobalt » et « phase liante » sont confondus, et les valeurs mesurées par analyse d'images sont assimilées aux teneurs en cobalt. Les mesures de taille de grains sont réalisées par la méthode de l'intercept linéaire, à partir d'échantillons attaqués par le réactif de Murakami (10g d'hexacyanoferrate de

potassium, 10g d'hydroxyde de potassium dans 100mL d'eau, à température ambiante, durant 10s), dont le rôle est de dissoudre la phase liante présente entre les grains de WC afin de mieux les séparer.

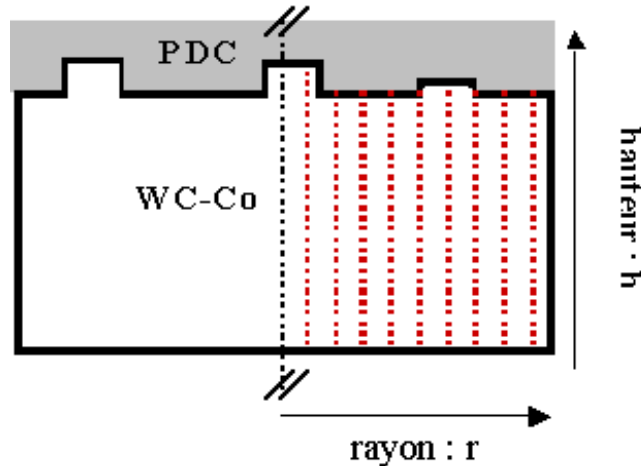


Figure 3 : méthode d'analyse des cermet par filiations de microdureté

Résultats

Les gradients de composition sont caractérisés par les teneurs en cobalt, mesurées par analyse d'images et par microdureté. L'analyse d'images permet également une mesure de la taille des grains de WC afin de contrôler s'il n'y a pas de grossissement des grains ou de croissance anormale du fait de l'imbibition et/ou du pressage du diamant. Concernant les taillants G3, les résultats des traitements avec et sans stop-off sont présentés aux figures 4 et 5. Les modifications de teneur en phase liante induites par l'imbibition étant quasiment symétriques, dans la plupart des cas, seule la moitié des taillants a été analysée.

Pour le taillant G3, sans stop-off, l'amplitude du gradient de dureté est de 85HV, sur une hauteur de 6mm, avec des valeurs comprises entre 1150 et 1235HV. L'utilisation du stop-off augmente l'amplitude du gradient de dureté à 540HV, avec une dureté minimale mesurée à 855HV, et une valeur maximale de 1395HV. Cette variation de dureté est la conséquence directe de la migration du cobalt, dont la répartition dans le taillant G3 avec stop-off, mesurée par analyse d'images est présentée à la figure 5a. Son amplitude est de 11,5% en masse, avec un minimum à 15,5% et un maximum à 27%. La taille de grains obtenue par analyse d'images varie entre 0,9 et 1,3 μ m et est du même ordre de grandeur que celle des cermet avant traitement. Aucun grossissement anormal de grain n'est observé.

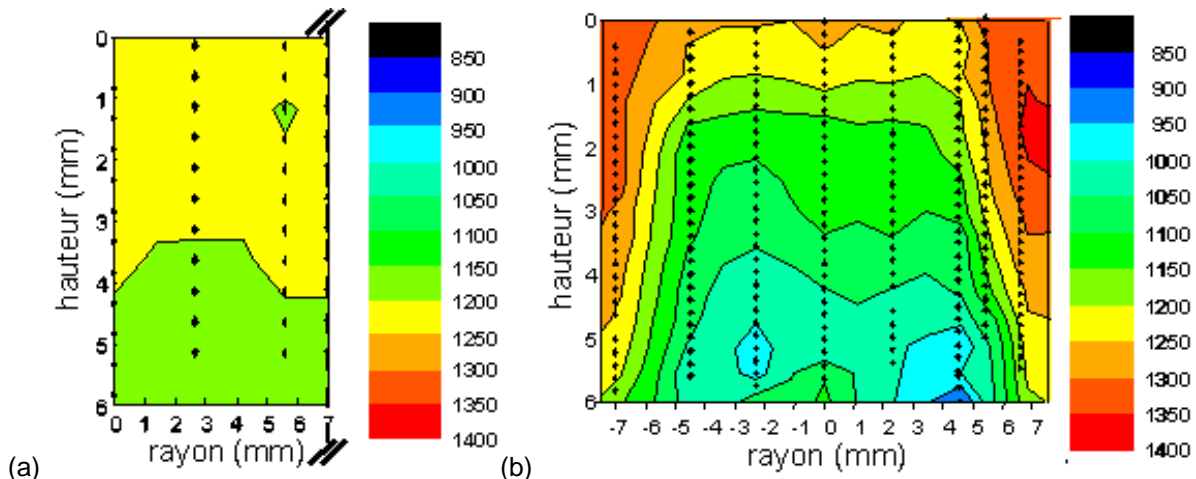


Figure 4 : cartographies des microduretés Vickers, présentées avec la même échelle, dans le taillant G3 après imbibition, sans stop-off (a), et avec stop-off (b)

Pour les taillants G4, sur lesquels une couche de diamant a été pressée, les cartographies de dureté, de teneur en cobalt et de taille de grains sont présentées à la figure 6. Le gradient de dureté est modifié mais sa forme particulière de dôme est conservée. Son amplitude est de 350HV avec un minimum à 1200HV et un maximum à 1550HV. L'amplitude du gradient de la teneur en cobalt correspondant est de 9% en masse, avec un minimum de 5% et un maximum à 14%. Concernant la taille de grains, les mesures ne révèlent

aucun grossissement de grains, ni de phénomène de croissance anormale. Les tailles de grains mesurées se situent entre 1,0 et 1,4 μ m.

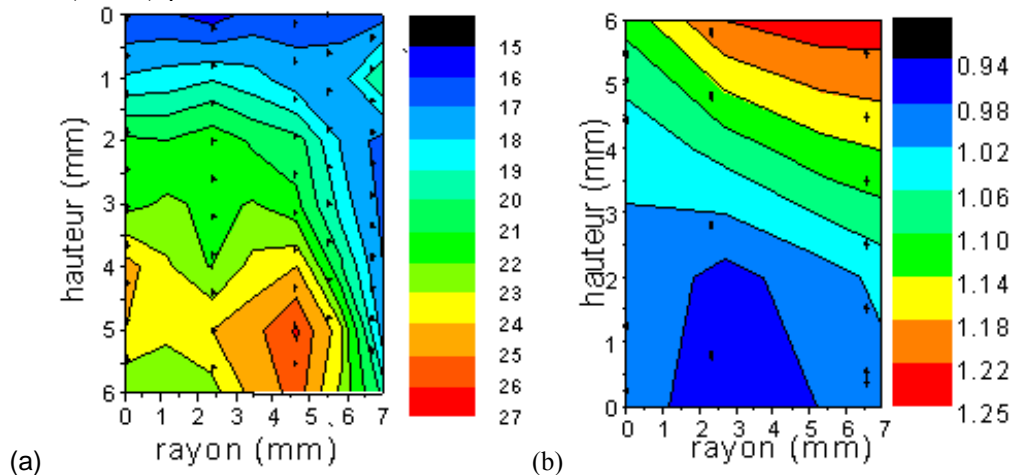


Figure 5 : cartographies des teneurs massiques en Co (a) et des tailles de grains (b), obtenues dans le taillant G3 après imbibition avec stop-off

Le polissage du PDC engendrant des pollutions ainsi que des dommages au niveau de l'interface et de la couche diamantée, l'observation de la microstructure et l'analyse de ces zones sont rendues délicates, les résultats sont donc différés.

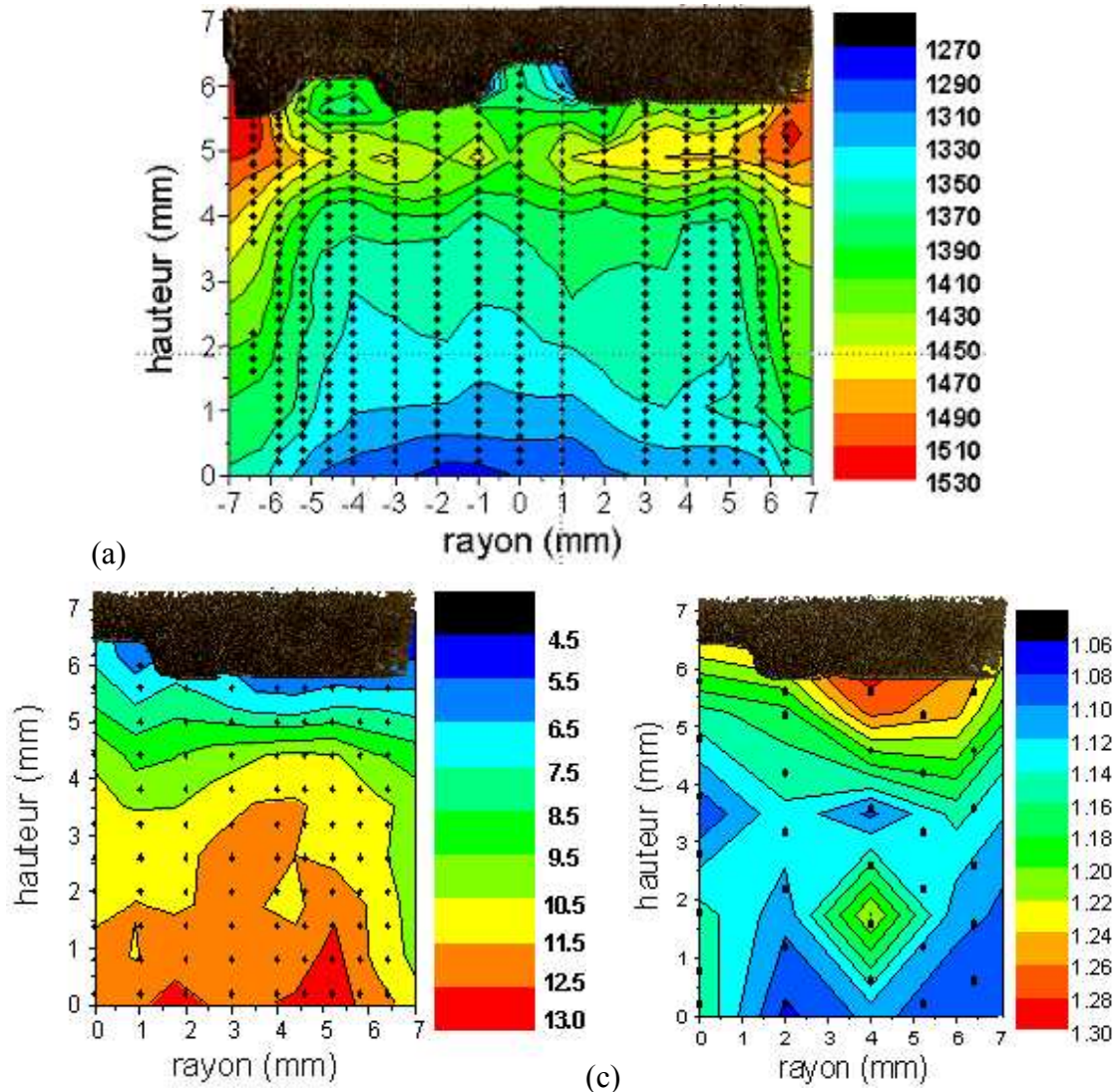


Figure 6 : cartographies des microduretés Vickers (a), des teneurs massiques en Co (b) et des tailles de grains (c), obtenues dans le taillant G4 après imbibition avec stop-off et pressage d'une couche de diamant

Discussion

Le traitement d'imbibition permet de faire migrer un liquide riche en cobalt dans un cermet dense. Il permet ainsi de créer des gradients de composition continue sur plusieurs millimètres. Les résultats reflètent l'importance du stop-off utilisé avant imbibition. Celui-ci permet d'obtenir des gradients beaucoup plus importants et de surcroît en forme de dôme. Cette forme spécifique permet de conserver les surfaces latérales du taillant imbibé à une faible teneur en cobalt, lui conférant un bon comportement tribologique. Le fonctionnement de ce stop-off n'est pas encore totalement compris à ce jour. Des essais complémentaires sont en cours pour mieux cerner son rôle sur la migration. Nous ne pouvons nous étendre sur les hypothèses émises en raison d'une procédure de protection par brevet, non encore finalisée.

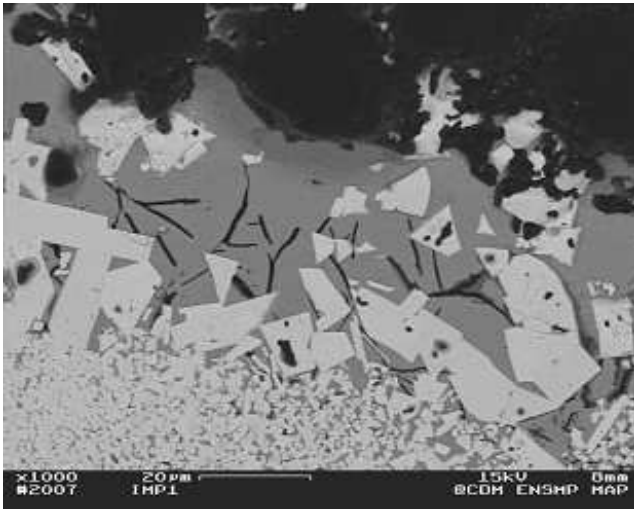
Le résultat remarquable de cette étude est la conservation de la forme du gradient après le cycle de pressage du diamant, à une température supérieure à la température eutectique. Le passage à l'état liquide modifie quelque peu l'amplitude du gradient mais le temps relativement court du traitement HPHT permet d'éviter une homogénéisation complète de la teneur en liant du taillant. L'amplitude du gradient diminue et la dureté moyenne des taillants revêtus de PDC augmente, du fait d'une diminution de 50 à 70% de la teneur en cobalt. Cette diminution de la teneur en liant dans le cermet peut s'expliquer en partie par la constitution de la plaquette diamantée. En effet, le PDC est constitué de grains de diamant synthétique liés par du cobalt en bien plus faible quantité que celle du cermet. La littérature témoigne du passage d'une quantité de cobalt du support WC-Co vers la pastille diamantée, ce phénomène permettant entre autre d'assurer une bonne liaison entre le cermet et le diamant et entre les grains de diamant eux-mêmes [10 - 11]. Cela peut être induit soit par un phénomène de diffusion du fait de la différence de teneur en cobalt entre le support et la plaquette, soit par le phénomène de migration qui, du fait des conditions de pressage, continue à opérer de la zone la plus riche vers la zone la plus pauvre en cobalt.

Le coefficient d'autodiffusion en volume du cobalt, en phase solide et proche de sa température de fusion (1495°C) est de l'ordre de $2.10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Durant le pressage du diamant, à 1400°C, la diffusion du cobalt se fait à l'état liquide dans le liquide eutectique. A défaut de données concernant l'autodiffusion de cet élément en phase liquide, le coefficient est estimé à $2.10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en faisant l'hypothèse d'une différence de trois décades entre les valeurs à l'état solide et à l'état liquide. En considérant le temps passé à l'état liquide durant le traitement HPHT à 2min, la distance sur laquelle le cobalt diffuserait serait d'environ 0,1mm. Même en choisissant un coefficient de $1.10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, la distance de diffusion ne serait que de 1mm. Cette distance est bien trop faible pour être responsable d'une diminution aussi importante de la teneur en liant dans le cermet. La deuxième hypothèse sous-tend que le système C-Co est enclin au phénomène d'imbibition. Ce système binaire possède, comme pour le WC-Co, un eutectique profond à 1321°C. Le carbone peut être dissout en quantité non négligeable dans le Co liquide, il est alors possible que le système présente un phénomène d'accommodation de la forme des grains par dissolution / précipitation. Shin [11] observe d'ailleurs une croissance anormale des grains de diamant dans le PDC, ce qui tendrait à prouver qu'il y a bien des phénomènes de dissolution / précipitation. Les vitesses de migration de liquide dans un cermet dense sont de l'ordre de 35µm/s dans le cas de grains fins [7]. La distance sur laquelle le liquide migrerait serait dans ce cas de l'ordre de 4mm. Ainsi, les distances affectées par la migration sont bien plus importantes que celles affectées par la diffusion. L'hypothèse de la migration du cobalt (dans la pastille diamantée) par imbibition sera donc retenue en attendant d'obtenir des informations complémentaires à ce sujet.

La microstructure de l'interface PDC/WC-Co témoigne d'une migration du cobalt. En effet, il est observé un fort enrichissement en phase liante à cette interface, s'accompagnant d'une croissance anormale de certains grains de carbure (figure 7). Cette croissance anormale s'opère, que le taillant soit gradué ou non (figure 8), confirmant que c'est bien à la suite du pressage du diamant que se développe un grossissement exagéré des grains à l'interface. Cette croissance anormale est soit due à l'effet d'une contrainte de cisaillement [12] induite par une différence des coefficients de dilatation entre le PDC et le cermet, soit à un mouvement plus aisé des grains dans le liquide à la suite de l'augmentation de la teneur en cobalt. En effet, bien que la croissance des grains dans le système WC-Co soit limitée par les réactions aux interfaces [13], plusieurs articles témoignent de l'influence de la teneur en cobalt sur le grossissement des grains. Une forte teneur en phase liante favoriserait la croissance des grains grâce aux phénomènes de convection et aux mouvements des particules dans le liquide qui accélèreraient les réactions de dissolution [14]. Les fortes teneurs en phase liante pourraient ainsi rendre plus aisée la coalescence des particules de carbure, phénomène clé de la croissance anormale des grains, dont le mécanisme est décrit par le modèle de Ryoo [15]. Un autre phénomène pourrait également intervenir dans ce grossissement des grains à l'interface. En effet, le liquide de la plaquette diamantée a une teneur en carbone beaucoup plus importante que celui du support PDC. Ainsi, il pourrait y avoir diffusion du C du diamant vers le cermet. Or, il est connu que le carbone influence à la fois la forme et la croissance des grains de WC. Une forte teneur en carbone favorise la croissance des grains de WC [16], ce qui va dans le sens de ce qui est observé à l'interface.

L'enrichissement en cobalt à l'interface est amplifié dans le cas des taillants imbibés du fait d'une teneur moyenne en cobalt plus importante dans le cermet. Cela prouve que si une pression de migration existe

dans le système C-Co, elle est plus faible que celle s'exerçant dans le système WC-Co. Cet enrichissement en phase ductile pourrait améliorer la tenue mécanique de l'interface par l'augmentation de la ténacité dans cette zone fragilisée par la croissance anormale des grains. Cependant, il semble que des lamelles de graphite (phase fragile) soient également présentes dans cette zone interfaciale. La présence de ces lamelles appuie l'hypothèse d'une diffusion du carbone du PDC vers le cermet.



*Figure 7 : interface cermet – PDC dans un taillant
PDC imbibé (G*1000, 15kV, BSE)*

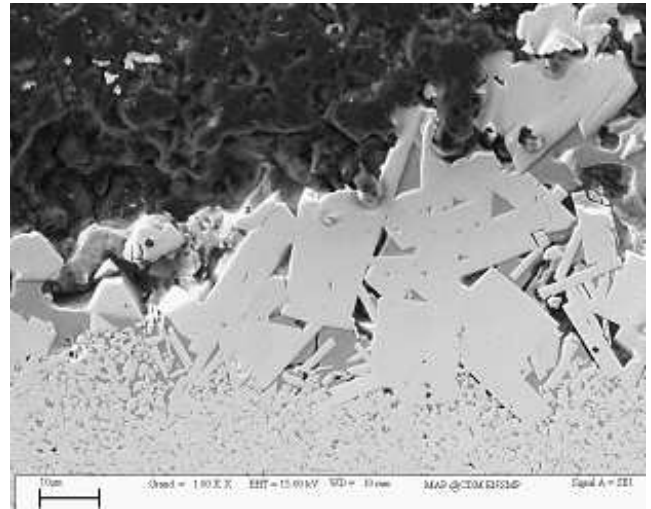
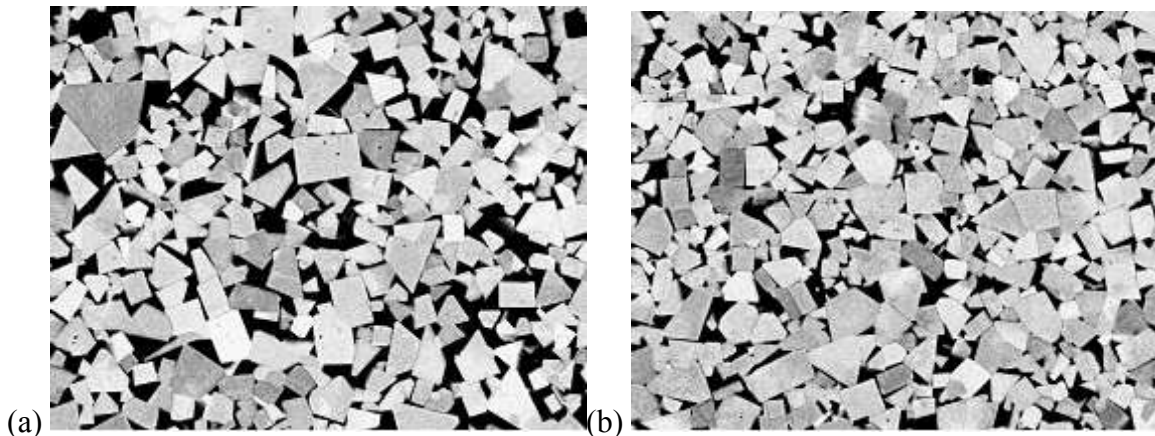


Figure 8 : interface cermet – PDC dans un taillant PDC conventionnel (G*1000, 15kV, SE)

Les analyses d'images révèlent que ni l'imbibition, ni le pressage du diamant n'engendre de croissance marquée des grains dans les cermet (figures 5b et 6c) excepté à l'interface. Les légères différences de taille de grains observées dans les taillants imbibés ($0,3\mu\text{m}$) ne reflètent pas nécessairement une réelle variation de la taille de grains. Cet écart est sans doute dû au fait que plus la teneur en cobalt est faible, plus la distinction des grains est délicate. A des grandissements importants, représentatifs de la microstructure du cermet, certains grains sont séparés par une couche de cobalt trop fine pour être détectée, même après attaque chimique. Ainsi plus la teneur en cobalt est faible, plus les mesures de tailles de grains ont tendance à être surestimées. L'homogénéité de la taille de grains peut se vérifier par la comparaison des deux micrographies présentées à la figure 9, l'une prise en bas du support PDC ($h = 0,2\text{mm}$) et l'autre en haut ($h = 6,8\text{mm}$), sur l'axe de symétrie ($r = 0\text{mm}$).



*Figure 9 : microstructures du G4 après imbibition et pressage d'une couche diamantée à $h=0,2\text{mm}$ (a) et $h=6,8\text{mm}$ (b) selon $r = 0\text{mm}$ (G^*5000 , 15kV , BSE)*

Cette faible différence de la taille de grains soulève le problème de leur mesure dans les cermets WC-Co, et fait ressurgir les polémiques concernant la continuité du squelette formé par les grains de carbure et donc les controverses concernant la nature des joints de grains. L'analyse d'images dans les cermets WC-Co est particulièrement délicate, pour deux raisons majeures. Tout d'abord, du fait de la forme polygonale des grains de carbure, leur différenciation n'est pas aisée, contrairement aux grains sphériques (système solide/liquide à énergie interfaciale isotrope) pour lesquels il existe des modèles mathématiques. La deuxième contrainte provient de la difficulté à détecter l'existence de certains joints de grains, qui peuvent être d'épaisseur très fine.

L'analyse d'images par intercept linéaire n'est certainement pas la méthode la plus exacte pour la mesure de la taille de grains, mais elle donne des résultats cohérents. Les mesures dépendent en premier lieu du grandissement utilisé et de la teneur en phase liante. Le grandissement des micrographies doit être suffisamment important pour que la majorité des joints de grains puissent être distingués, mais pas trop important pour que les clichés soient représentatifs de la microstructure de l'échantillon. La teneur en cobalt influe sur les analyses dans la mesure où plus elle est importante, plus il est aisé de discerner les grains de WC ce qui réduit le risque d'« erreur ».

Le deuxième problème rencontré dans la mesure des tailles de grains, porte sur la notion même de grain. En effet, si on considère l'angle dièdre comme étant nul, ce qui est l'hypothèse la plus souvent formulée pour le WC-Co, on a alors $\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl}$. Cela implique qu'à l'équilibre et au-delà d'une certaine quantité de phase liante, tous les grains doivent être séparés par un film de liquide. Plusieurs études tendent à prouver la présence de cobalt dans les joints de grains. Ainsi, Dawihl [17] montre qu'après une attaque chimique acide à chaud, les grains de carbure restent soudés entre eux par une couche quasi-atomique de cobalt et conservent de bonnes propriétés mécaniques. Sharma [18] étudie quant à lui, les joints de grains au moyen d'analyses X réalisées au MET et calcule que le rapport des concentrations atomiques Co/W est trois fois supérieur dans les joints de grains que dans les grains. Lea [19] aboutit aux mêmes conclusions en observant des faciès de rupture et en analysant la composition chimique des joints de grains par spectroscopie Auger, par rapport à celle des surfaces polies. De nombreuses études, aux approches expérimentales différentes concluent donc à l'existence d'une couche riche en cobalt entre les grains de WC, même si son épaisseur n'est que de quelques angströms. Cependant, on peut se poser la question de la limite de la définition d'un joint de grains en terme d'épaisseur. En effet, un joint d'épaisseur atomique n'aura pas les mêmes propriétés qu'un joint d'épaisseur nano- voire micro-métrique. En revanche, certains auteurs affirment que tous les grains ne sont pas séparés par une fine couche riche en cobalt. Laugier [20] indique que certains agrégats de carbure très stables énergétiquement existent dans les poudres, ne sont pas détruits par le broyage et subsistent après frittage, quelle que soit la teneur en cobalt ou la taille de grains. Même si ces agrégats contiennent quelques atomes de cobalt ségrégés à leur interface, on ne peut les considérer du point de vue mécanique comme plusieurs entités puisque le comportement mécanique des « joints de grains » internes à ces agrégats est différent de celui des joints de grains d'épaisseur conséquente. D'un point de vue industriel, c'est à dire où la mesure de la taille de grains est reliée à une performance mécanique, la définition d'un grain ne doit pas être prise au sens cristallographique. Les grains de WC doivent pouvoir être délimités, après attaque chimique, par observations microscopiques, c'est à dire séparés par une épaisseur de phase liante supérieure aux dimensions atomiques. Les joints de grains séparant les particules participant à un agrégat étant plus stables que les interfaces WC/Co, ce ne sont pas des zones fragiles de la microstructure. Considéré ces agrégats comme des grains uniques reflète ainsi d'avantage le comportement mécanique du matériau.

Conclusion

Cette étude a donc permis de montrer qu'il est possible, grâce au procédé d'imbibition, de générer dans des taillants de forage en WC-Co, des gradients continus en cobalt sur une distance millimétrique, voir centimétrique. Grâce au stop-off utilisé et à des conditions d'élaboration appropriées, les gradients engendrés possèdent une forme géométrique en dôme, permettant de conserver les surfaces des taillants en contact avec la roche à des duretés importantes.

Les gradients de cobalt créés dans les taillants (ou supports PDC) ne sont pas détruits par le cycle de pressage du diamant. Le procédé développé permet donc d'augmenter la résistance aux chocs des outils PDC, tout en conservant une bonne agressivité vis-à-vis de la roche.

L'analyse d'images a permis de vérifier que le procédé d'imbibition n'engendre pas de grossissement de grains dans le taillant en l'absence de l'opération de pressage du diamant. Après pressage, un phénomène de croissance anormale des grains est observé à l'interface taillant / plaquette diamantée. Ce grossissement des particules de WC peut se révéler néfaste pour l'intégrité des taillants. Dans le cadre d'études visant à améliorer la durée de vie des taillants PDC, il serait intéressant de quantifier l'influence de cette modification microstructurale et d'envisager des solutions pour éviter ce grossissement anormal des grains à l'interface taillant / PDC.

Références :

- [1] : H.E. Exner, *Physical and chemical nature of cemented carbides*, International Metals Reviews n°4, 24, pp. 149-173, 1979.
- [2] : D.W. Haglund, *Rock drill cutting insert of hard metals*, U.S. Patent N°2.842.342, 1958.

-
- [3] : U.K.R. Fischer, E.T. Hartzell, J.G.H. Akerman, *Cemented carbide body used preferably for rock drilling and mineral cutting*, U.S. Patent N°4.743.515, 1988.
- [4] : A.F. Lisovsky, M.M. Babich, *Redistribution of molten cobalt in powder metallurgical WC-Co hard alloys*, Powder Metall. Met. Ceram., volume 11, pp. 124-128, 1972.
- [5] : C. Colin, N. Favrot, G. Barbier, F. Delannay, *Migration d'un liquide eutectique dans des carbures cémentés WC-Co complètement denses de façon à réaliser des matériaux à gradient de composition*, Colloque sur les traitements des poudres et leurs conséquences, Paris, SF2M, 1996.
- [6] : L. Durant, *Elaboration par métallurgie des poudres de carbures cémentés WC-Co à gradient de composition*, mémoire de fin d'études d'ingénieur, UCL, 1992.
- [7] : N. Favrot, *Etude des différentes étapes de l'élaboration de structures graduelles en WC-Co : compactage à froid, frittage, homogénéisation*, ENSMP, 1995.
- [8] : A.F. Lisovsky, *Migration of metal melts in sintered composite bodies*, Kiev Naukova Dumka, 1984.
- [9] : A.F. Lisovsky, *On the imbibition of metal melts by sintered carbides*, Powder Metallurgy International n°5, volume 19, pp. 168-174, 1987.
- [10] : J.W. Paggett, E.F. Drake, A.D. Krawitz, R.A. Winholtz, N.D. Griffin, *Residual stress and stress gradients in polycrystalline diamond compacts*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 20, pp 187-194, 2002.
- [11] : T.-J. Shin, J.-O. Oh, K.-H. Oh, D.-N. Lee, *The mechanism of abnormal grain growth in polycrystalline diamond during high pressure – high temperature sintering*, Diamond and related materials, 13, pp 488-494, 2004.
- [12] : C. Colin, V. Guipont, F. Delannay, *Equilibrium distribution of liquid during sintering of assemblies of WC/Co cermets*, accepted by Metallurgical and Materials Transactions, september 2006.
- [13] : B.K. Yoon, B.A. Lee, S.-J.L. Kang, *Growth behaviour of rounded (Ti,W)C and faceted WC grains in a Co matrix during liquid phase sintering*, Acta Materiala, 53, pp. 4677-4685, 2005.
- [14] : S. Kim, J.-K. Park, D. Lee, *Effects of grain motion on the coarsening of WC grains in the carbon-saturated liquid matrix during liquid phase sintering of WC-Co alloys*, Scripta Materiala, 38, pp. 1563-1569, 1998.
- [15] : H.S. Ryoo, S.K. Hwang, *Anisotropic atomic packing model for abnormal growth mechanism of WC-25wt.%Co alloy*, Scripta Materiala, n°11, 39, pp. 1577-1583, 1998.
- [16] : S. Kim, S.-H. Han, J.-K. Park, H.-E. Kim, *Variation of WC grains shape with carbon content in the WC-Co alloys during liquid-phase sintering*, Scripta Materiala, 48, pp. 635-639, 2003.
- [17] : W. Dawihl, A Handbook of Hard Metals, pp. 153-155, Her Majesty's Stationery Office, London, 1955.
- [18] : N.K. Sharma, I.D. Ward, H.L. Fraser, W.S. Williams, *STEM analysis of grain boundaries in cemented carbides*, Journal of The American Ceramic Society, 63, pp. 194-196, 1980.
- [19] : C. Lea, B. Roebuck, *Fracture topography of WC-Co hardmetals*, Metal Science, 15, pp. 262-266, 1981.
- [20] : M.T. Laugier, A note of contiguity in sintered WC-Co composites, Journal of Materials Science Letters, 4, pp. 263-264, 1985.